

광화마그마에서의 백금, 안티모니, 테루리움 거동에 관한 연구 (II)

김 원 사

충남대학교 지질학과

Behavior of Pt, Sb, Te during Crystallization of Ore Magma

Won-Sa Kim

Department of Geology, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea

요 약

백금족 원소의 광화 마그마 내에서의 지화학적 결정학적 거동을 밝히기 위하여 백금, 안티모니, 테루리움을 선택하여 800°C에서 안정한 광물 또는 화합물의 종류와 이들의 공생군, 원소간의 고용한계 등에 대해 실험적으로 연구하였다. 순도가 높은 각 원소를 초기 반응 물질로 하였으며, 고순도 석영관을 용기로 사용하였으며, 화학 반응 생성물은 반사현미경, X선회절분석기, 전자현미분석기 등을 사용하여 분석하였다. 800°C에서 안정한 화합물로는, 백금(Pt), PtSb (stumpflite), PtSb₂(geversite), PtTe, Pt₃Te₄, Pt₂Te₃, PtTe₂(moncheite)이다. 이 연구 결과로부터 800°C에서의 상평형다이어그램을 정립하였다. 이 온도에서는 stumpflite와 geversite 및 moncheite가 현저한 치환고용체를 이루는데 그 한계는 각각 10 at.% Te, 28.5 at.% Te, 19.5 at.% Sb이다. 특히 원소광물인 백금과 stumpflite 및 moncheite는 직접 마그마로부터 동시기에 생성될 수 있어서 공생이 가능하다. Geversite와 moncheite의 화학성분은 이들 광물을 포함하고 있는 광상의 생성온도를 제시해 주는 지질온도계 역할을 할 수 있다.

Abstract

Mineralogical and geochemical behavior of platinum group elements during crystallization within ore magma is of interest. In this study platinum is selected and its behavior in the presence of antimony and tellurium has been investigated at 800°C. High purity Pt, Sb, and Te are used as starting material and silica quartz tubings as container. Reaction products have been examined by use of ore microscope, X-ray diffractometer, and electron microprobe analyser. Stable phases at 800°C are platinum (Pt), PtSb (stumpflite), PtSb₂ (geversite), PtTe, Pt₃Te₄, Pt₂Te₃, PtTe₂ (moncheite). Isothermal section of 800°C is established in this study. Stumpflite, geversite and moncheite show the most significant extent of solid solution by taking up to 10 at.% Te, 28.5 at.% Te and 19.5 at.% Sb, respectively. It is noted that platinum, stumpflite, and moncheite may be precipitated directly from ore magma under equilibrium condition. Composition of stumpflite, geversite and moncheite may be used as geothermometer.

1. 서 론

광화(鑛化) 마그마내에서의 백금족원소(白金族元素, platinum-group element)의 지화학적인 거동에 관한 지식은 매우 적다. 그 이유는 황화물이나 산화물 같은 광석광물에 비하여 백금족원소를 주성분으로 하고 있는 백금족광물(白金族鑛物, pla-

tinum-group mineral)의 산출이 매우 드물 뿐만 아니라 광물의 크기가 매우 미세한 점, 또한 황화물과 같은 타 광물과 혼성하고 있는 점, 원소간의 치환이 현저한 점 등의 산출 특징 때문에 천연광물에 대한 결정학적, 지화학적, 성인적 연구가 비교적 미진한 상태에 있다.

이러한 이유 때문에 백금족 광물을 연구할 때는

천연 광물을 직접 연구함과 동시에, 가능할 경우 합성 실험을 통해 천연 광물과 동일한 화학조성을 가지는 화합물을 직접 실험적으로 합성하는 연구를 병행하는 것이 일반적인 연구 경향이다. 특히 광화 마그마로부터 백금족 광물이 정출하는 과정을 연구하기 위해서는 다원소 성분계(多元素 成分系)를 선택하여 마그마가 냉각하기 시작할 때의 환경과 유사한 온도 조건을 선택하여 단계적으로 실험 연구를 실시한다.

초염기성 마그마 내에는 중성 및 산성 마그마에 비해 백금족 원소의 존재량이 풍부하다. 또한 황화물이 존재하는 마그마 내에서는 백금족 원소가 황화물과 친화력이 매우 크기 때문에 황화광물 내에 고용체 형태로 우선 포함되게 된다. 그리고 황화물을 함유하고 있는 마그마 내에 있는 백금족 원소의 절대량은 어느 정도의 맨틀 기원인 페리도타이트가 마그마에 부분 용융되었는지, 그리고 규산염 광물과 황화물이 분별정출작용에 의해 어느 정도 분리가 되었는지에 따라 결정된다.¹⁾ Noril'sk 광상을 연구한 결과,²⁾ 광화마그마내에 황, 안티모니, 테루리움, 비스머스, 비소 등의 원소가 존재할 경우 이들 원소는 백금족 원소와의 결합을 통해 백금족 광물을 정출하게 하는 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 남아프리카공화국의 Driekop mine에서는 Pt-Fe alloy, geversite, stumpflite가 공생하고 있음이 보고된 바가 있다.³⁾ 이번 연구에서는 천연의 백금족 광물중 그 산출 빈도와 광물학적, 광상학적 측면에서 중요한 위치를 차지하고 있는 안티모니와 테루리움을 함유하고 있는 광화 마그마내에서 백금족 원소의 하나인 백금(Pt)이 어떠한 지화학적 및 성인적 거동을 나타내는지 연구 대상으로 하였으며, 이 논문은 전체적인 연구 과정의 일환으로서, 800°C를 선택하여 이 온도 조건에서 이들 원소들로 이루어 지는 광물 종류, 이들 광물간의 평형적인 공생관계, 원소간의 치환 한계 등에 대해 얻어진 실험적 자료를 정리하였다. 참고로 600°C에서의 동일한 실험적 자료는 이미 발표된바가 있다.⁴⁾

2. 연구 방법

합성실험에 사용될 시료는 순도가 매우 높은 백

금선(99.99%)과 순수한 안티모니와 테루리움 원소를 원료로 사용하였으며, 이들 원소는 정밀 화학저울을 이용하여 전체 무게가 약 200-300 mg이 되도록 성분비에 따라 측정하여 고순도 석영관에 넣어 진공하에서 밀봉하였다. 이렇게 제작된 시료는 전기로에 넣어 충분히 가열하였으며, 화학반응을 촉진시키기 위해 아게이트 몰탈을 이용하여 한 차례 미세하게 분말화를 한 후, 펠렛을 만들어 재 가열시켰다. 반응이 완료된 시료는 얼음물에 넣어 급냉시켰다.

반응시료의 일부로 연마편을 제작하여 반사현미경을 통해 공생조직과 화합물의 종류, 광학현상 등을 관찰하였으며, 화합물의 결정구조를 파악하기 위하여 X선 회절분석을 실시하였다. 분말법은 물론 114.6 mm 갠돌피 카메라법도 사용하여 화합물의 X선 회절분말 양상을 관찰하였다. X선 회절분석에 사용한 방사선은 $\text{CuK}\alpha$ 이었다. 화합물에 대한 단위포상수와 격자지수는 least-squares refinement program을 사용하여 결정하였다. 화합물의 화학성분을 결정하기 위해서 전자현미분석을 실시하였으며, 전자현미분석에 사용된 standard는 순수한 Pt, PtSb, PtSb₂, Sb, PtTe, PtTe₂, Te이다.

3. 실험 결과

3-1. 백금-안티모니-테루리움 3성분계 상평형

합성실험에 사용되었던 시료의 전체 화학조성과 반응물에서 확인된 화합물의 종류 및 화학성분은 Table 1에 정리하였다. 이 실험 결과자료에 의해 도출된 상 다이어그램은 Fig. 1과 같다. 이 온도에서 안정한 화합물은 Pt, PtSb(stumpflite), PtSb₂(geversite), PtTe, Pt₃Te₄, Pt₂Te₃, PtTe₂(moncheite)이다. 특히 Sb-Te 연결선을 따라 연속적인 액체 [liquid (a)]와 Pt-Sb join의 29-35 at.%에 반달모양의 작은 액체 [liquid (b)]가 존재한다.

이 상다이어그램에는 3개의 상(phase)이 공존하고 있는 영역이 7개가 있다. 즉, Pt+liquid(a)+PtTe, PtSb+liquid(a)+PtTe₂, PtSb+PtSb₂+PtTe₂, PtSb₂+liquid(b)+PtTe₂, PtTe₂+liquid(a)+Pt₂Te₃, Pt₂Te₃+liquid(a)+Pt₃Te₄, Pt₃Te₄+liquid(a)+PtTe 이다. Fig. 2는 PtSb(stumpflite), PtSb₂(geversite)가

Table 1. Initial run compositions, annealing periods, phases identified by X-ray diffraction and composition of phases determined using electron micro-probe analyser*

Composition (at.%)			Annealing period (days)	Phases present	Phase composition (at.%)		
Pt	Sb	Te			Pt	Sb	Te
15.02	78.22	6.76	22	PtSb ₂	33.1	66.6	0.3
				L	0.1	87.5	12.4
14.77	75.50	9.73	22	PtSb ₂	33.0	66.3	0.7
				L	0.1	82.8	17.1
14.94	70.00	15.06	22	PtSb ₂	33.4	65.6	1.0
				L	0.4	73.5	26.1
14.96	63.60	21.44	22	PtSb ₂	33.2	65.6	1.2
				L	0.5	61.3	38.2
16.91	54.86	28.95	22	PtSb ₂	33.5	61.4	5.1
				L	0.6	48.0	51.4
14.88	44.06	41.06	22	PtSb ₂	33.2	58.9	7.9
				L	0.4	30.3	69.3
15.03	34.91	50.06	13	PtSb ₂	32.7	47.8	19.5
				L	0.6	22.6	76.8
				PtSb ₂	31.9	49.3	18.8
14.94	25.18	59.88	13	PtTe ₂	33.0	12.5	54.5
				L	0.8	21.4	77.8
14.69	16.50	68.81	13	PtTe ₂	33.3	12.3	54.4
				L	a		
14.91	15.04	70.05	13	PtTe ₂	33.2	10.2	56.6
				L	a		
14.86	9.95	75.19	15	PtTe ₂	33.0	6.4	60.6
				L	0.9	11.9	87.2
14.81	4.88	80.31	13	PtTe ₂	32.7	3.0	64.3
				L	0.6	6.0	93.4
39.90	55.10	5.00	13	PtSb ₂	34.0	61.0	5.0
				PtSb	48.8	47.7	3.5
55.19	40.84	3.97	17	PtSb ₂	49.7	45.1	5.2
				L	a		
83.22	9.67	7.11	13	Pt	90.4	9.4	0.2
				PtTe	50.3	0.7	49.0
				L	73.4	26.4	0.2
39.72	45.37	14.91	17	PtSb ₂	32.5	51.2	10.3
				PtSb	49.1	46.0	4.9
				PtTe ₂	c		
46.50	38.46	15.04	17	PtSb	49.1	46.5	4.4
				PtTe ₂	33.8	10.2	56.0
55.06	29.93	15.01	17	PtSb	49.5	45.0	5.5
				PtTe ₂	33.3	11.1	55.6
				L	65.0	32.0	3.0
33.19	49.79	17.02	5	PtSb ₂	33.2	49.8	17.0
67.96	17.01	15.02	17	Pt	90.6	9.3	0.1
				PtTe	50.4	1.0	48.6
				L	a		
71.82	12.98	15.20	18	Pt	89.9	9.8	0.3
				PtTe	48.0	0.7	51.3
				L	a		

Table 1. Continued

Composition (at.%)			Annealing period (days)	Phases present	Phase composition (at.%)		
Pt	Sb	Te			Pt	Sb	Te
75.98	9.04	14.98	21	Pt PtTe L	89.9 47.9 a	10.0 0.7	0.1 51.4
83.66	0.99	15.35	22	Pt PtTe	98.4 c	1.4	0.2
32.89	37.32	29.79	21	PtSb ₂ PtTe ₂	32.9 33.3	50.2 12.5	16.9 54.2
39.87	29.89	30.23	21	PtSb ₂ PtSb PtTe ₂	c c c		
49.88	20.06	30.6	21	PtTe ₂ Pt ₂ Te ₃ L	b b a		
59.68	10.39	29.93	17	PtTe Pt L	50.3 90.7 73.0	0.9 9.1	48.8 0.2
65.03	5.00	29.97	20	Pt PtTe L	92.4 50.0 a	7.4 0.8	0.2 49.2
40.01	15.00	44.98	20	PtTe ₂ L	33.01 66.6	10.1 30.9	56.8 2.5
49.34	5.82	44.83	20	PtTe Pt ₃ Te ₄ L	49.8 42.9 68.2	1.1 1.3 30.1	49.1 55.8 1.7
32.98	12.06	54.96	28	PtTe ₂	32.7	12.3	55.0
41.81	0.55	57.64	20	Pt ₃ Te ₄ Pt ₃ Te ₃	b 39.8	4.2	56.0
33.30	2.00	64.70	20	PtTe ₂	32.8	2.5	64.7
24.95	10.17	64.88	20	PtTe ₂ L	33.1 b	8.5	58.4
27.01	2.94	70.04	20	PtTe ₂ L	33.7 a	2.9	63.4
44.84	2.20	52.96	19	Pt ₃ Te ₄ PtTe L	42.9 b 69.8	1.1	56.0
36.92	1.13	61.95	20	Pt ₂ Te ₃ PtTe ₂	38.7 33.0	1.0 1.8	60.3 65.2
36.92	5.12	57.96	19	Pt ₂ Te ₃ PtTe ₂	39.8 33.1	4.4 7.3	55.8 59.6
36.97	39.97	23.05	15	PtTe ₂ PtSb PtTe ₂	32.2 49.3 b	51.6 46.2	16.3 4.5
42.52	52.49	5.00	16	PtSb PtSb ₂	49.7 33.5	46.0 60.5	4.3 6.0
46.45	28.60	24.95	16	PtSb PtTe ₂ L	49.4 33.3 66.0	45.4 10.2	5.2 56.5 2.1

Table 1. Continued

Composition (at.%)			Annealing period (days)	Phases present	Phase composition (at.%)		
Pt	Sb	Te			Pt	Sb	Te
36.50	53.50	10.00	11	PtSb ₂ PtSb	33.4 49.1	55.3 47.7	11.3 3.2
42.84	4.51	54.65	11	Pt ₃ Te ₄ Pt ₂ Te ₃ L	43.1 40.4 a	3.1 4.3	53.8 55.3
49.98	35.02	15.00	11	PtSb PtTe ₂ L	50.1 33.8 65.2	45.0 9.0 32.0	4.9 57.2 2.8
40.00	9.98	50.2	11	PtTe ₂ Pt ₂ Te ₃ L	33.2 30.9 64.3	6.9 4.1 33.9	59.9 56.0 1.8
54.74	43.37	1.89	11	PtSb L	49.5 64.4	48.5 34.5	2.0 1.1
43.28	6.72	50.00	12	Pt ₂ Te ₃ Pt ₃ Te ₄ L	40.0 b a	4.3	55.7
49.50	13.29	37.21	11	Pt ₂ Te ₃ Pt ₃ Te ₄ L	40.0 42.9 64.5	4.3 2.9 33.7	55.7 54.2 1.9
49.49	46.50	4.01	15	PtSb	49.8	46.5	3.7

a=No precise analyses possible due to non-solution. b=Phase identified by optical and X-ray diffraction methods. c=No analyses made due to too fine grain size. *All samples were annealed at 800°C.

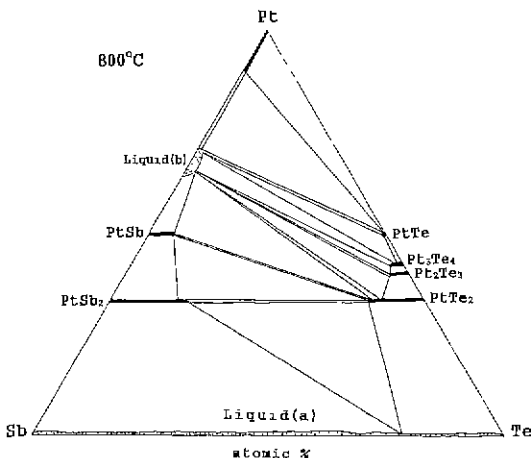


Fig. 1. Phase relations in the system Pt-Sb-Te at 800°C.

Pt가 거의 고갈되어 액체와 공존하고 있는 모습이다.

3-2. 화합물의 특징

백금은 안티모니를 10 at.% 함유하지만 테루리움은 최대 0.3 at.%로 매우 제한적으로 함유한다.

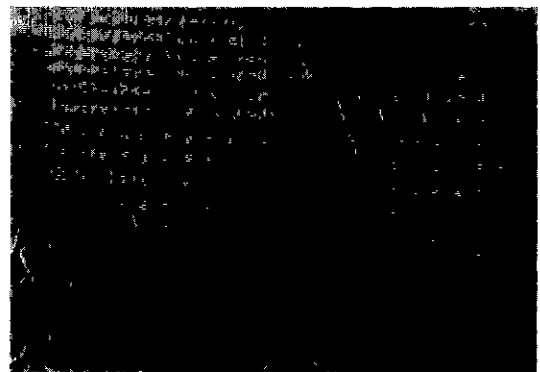


Fig. 2. PtSb (stumpflite, a) and PtSb₂ (geversite, b) coexist with Pt-poor, solidified liquid.

PtSb의 경우 테루리움이 안티모니를 10 at.% 치환하며, Te의 함량의 증가에 따라 육방정계(공간군 P6₃/mmc)의 단위포상수가 증가한다. 즉 순수한 PtSb의 경우 $a=4.1420(5)$, $c=5.486(1)$ Å이고 고용체 단종인 Pt_{1.00}Sb_{0.93}Te_{0.07}은 $a=4.1435(3)$ Å, $c=5.4888(8)$ Å이다. 등축정계인 PtSb₂는 28.5 at.%의 Te를 고용체로 함유하며, 순수한 경우 $a=6.4373(2)$

Å, 고용체 단종인 $Pt_{0.33}Sb_{0.50}Te_{0.17}$ 의 경우 $a=6.4844(9)$ Å로 증가한다.

$PtTe_2$ 는 19.5 at.% Sb를 고용체로 함유한다. 그러나 이 경우 Te을 치환하는 Sb의 함량이 많아질수록 육방정계의 단위포상수가 감소한다. 즉 순수한 경우 $a=4.0242(4)$, $c=5.2207(4)$ Å이며 $Pt_{0.33}Te_{0.55}Sb_{0.12}$ 는 $a=4.022(1)$, $c=5.1790(8)$ Å이다. 그러나 $PtTe$, Pt_3Te_4 , Pt_2Te_3 는 각각 2.0, 5.2, 6.7 at.%를 고용체로 함유하며 다른 화합물에 비해 고용한계가 그리 현저하지 않다.

4. 고 찰

800°C에서의 실험 결과를 600°C의 결과와 비교하면 다음과 같은 3가지의 특징을 나타낸다. (1) 600°C에서 안정하게 존재하던 Pt_5Sb , Pt_3Sb , Pt_3Sb_2 , Sb_2Te_3 , Sb가 존재하지 않는 점, (2) Sb-Te join을 따라 연속적인 액체가 존재할 뿐만 아니라 Pt-Sb join의 29-35 at.% Sb에 새로운 액체 영역이 생기는 점, (3) $PtSb$, $PtSb_2$, $PtTe_2$ 에서 고용한계가 크게 증가하는 점이다.

원소광물인 백금(Pt)과 800°C에서 평형상태를 이루는 액체(광화마그마)는 Te성분이 거의 없는 특징을 나타낸다. 이것은 광화마그마내에 Te가 존재할 경우 $PtTe$, Pt_3Te_4 , Pt_2Te_3 , moncheite($PtTe_2$)를 정출하기 때문이다. 또한 원소광물 백금은 평형상태에서 stumpflite($PtSb$)와 geversite($PtSb_2$), 또는 moncheite($PtTe_2$)와 공존할 수 없음을 알 수 있다 (Fig. 1). 이것은 600°C에서의 결과와도 일치한다. 따라서 남아프리카공화국의 Driekop mine에서 발견된 백금, stumpflite, geversite의 공생광물군³⁾은 평형상태에서 형성되지 않았음을 제시한다. 특히 Geversite 및 stumpflite와 공존하는 moncheite의 화학성분 및 geversite와 공생하는 moncheite 고용체의 화학성분은 이들 광물의 생성온도를 제시하는

지질온도계가 될 수 있다. 즉, 800°C에서는 stumpflite와 geversite, moncheite의 고용한계가 각각 10 at.% Te, 28.5 at.% Te와 19.5 at.% Sb이지만, 600°C에서는 각각 2 at.% Te, 27.0-28.5 at.% Te와 16.5 at.% Sb이다. Stumpflite의 성분 역시 온도에 민감하게 영향을 받음을 알 수 있다. 즉, 또한 Pt_5Sb , Pt_3Sb , Pt_3Sb_2 는 적어도 600°C이상에서만 안정하게 존재하므로 이들 광물이 존재하는 광체의 경우는 그 형성온도가 600°C 이상임을 알 수가 있다. 800°C에서도 genkinite⁵⁾가 발견되지 않는다.

감사의 글

이 연구는 전략광물자원연구센터의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사한다. 실험연구 및 자료 처리기간 동안 많은 도움을 주신 캐나다 Carleton University의 George Y. Chao 교수님과 캐나다 광물연구소의 Louis J. Cabri 박사께 감사를 드린다. 또한 이 논문을 읽으시고 보완할 점을 지적해 주신 서울대학교의 전효택 교수님과 익명의 심사위원님께도 감사드린다.

참고문헌

- 1) Naldrett, A. J. and Duke, J. M., *Science*, **208**, 1417-1428 (1980).
- 2) Genkin, A. D., Zhuravlev, N. N. and Smirnova, E. M., *Zap. Vses. Mineral. Obshchest.*, **92**, 33-50 (1980).
- 3) Tarkian, M. and Stumpfl, E. F., *Miner. Deposita*, **10**, 71-85 (1975).
- 4) Kim, W., *J. Miner. Soc. Korea*, **9**, 93-101 (1996).
- 5) Cabri, L. J., Stewart, J. M., Laflamme, J. H. G. and Szymanski, J. T., *Can. Mineral.*, **15**, 389-675 (1977).